

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-161563

(43)Date of publication of application : 11.07.1991

(51)Int.CI.

D04H 1/72
 A61L 33/00
 A61M 1/00
 B01D 39/14
 D01D 5/00
 D01D 5/08
 D04H 1/42
 D04H 1/74
 G09F 9/35
 // D01F 6/12
 D01F 6/70

(21)Application number : 01-297514

(71)Applicant : I C I JAPAN KK

(22)Date of filing : 17.11.1989

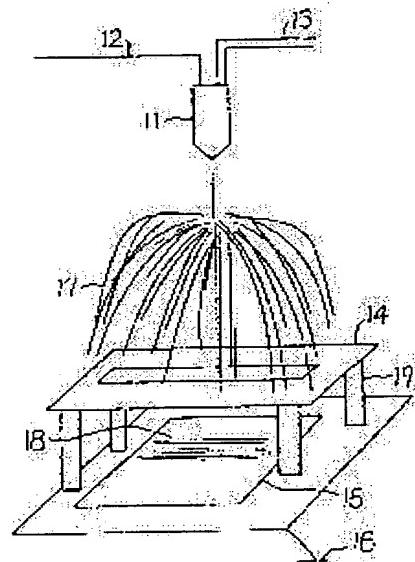
(72)Inventor : KANEKO AKINARI
HITOMI CHIYOTSUGU
HOSHIKAWA JUN

(54) FIBROUS AGGREGATE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a fibrous aggregate composed of ultrafine fibers and useful as a liquid crystal display element, etc., having high contrast by closely covering a part of a proper substrate with a fibrous substance having a specific diameter in a state having regularly restricted orientation direction, density and covered part.

CONSTITUTION: A spinning dope is introduced through a feed pipe 13 into a nozzle 11 containing a metal terminal charged to a high-voltage applied through a high-voltage line 12. The dope is extruded from the opening of the nozzle 11 in the form of a fibrous substance 17 and the fibrous substance 18 produced by the above process is collected on a substrate 15 placed on an earthed sheet 16. In the above electrostatic spinning process, the fibrous substance 17 is deposited in a state arranged in one or more desired directions on an electrode 15 using an auxiliary electrode 14 for controlling the lines of electric force to obtain the objective fiber aggregate 18 having regularly arranged fibrous substance of $\leq 1\mu\text{m}$ diameter closely covering at least a part of the surface of a proper substrate.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of

rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫公開特許公報(A)

平3-161563

⑬Int.Cl.⁵D 04 H 1/72
A 61 L 33/00
A 61 M 1/00

識別記号

府内整理番号

⑭公開 平成3年(1991)7月11日

C 7438-4L
Z 6971-4C
7720-4C※

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全19頁)

⑮発明の名称 繊維状集合体

⑯特 願 平1-297514

⑰出 願 平1(1989)11月17日

⑱発明者 金子 明成 茨城県つくば市和台47番地 アイ・シー・アイ・ジャパン
株式会社技術研究所内

⑲発明者 人見 千代次 茨城県つくば市和台47番地 アイ・シー・アイ・ジャパン
株式会社技術研究所内

⑳発明者 星川 潤 茨城県つくば市和台47番地 アイ・シー・アイ・ジャパン
株式会社技術研究所内

㉑出願人 アイ・シー・アイ・ジャパン株式会社 東京都千代田区丸の内1丁目1番1号 パレスビル

㉒代理人 弁理士 八木田 茂 外3名

最終頁に続く

明細書

1. 発明の名称

繊維状集合体

2. 特許請求の範囲

1. 実質的に、外径1mm以下の繊維が、適宜の支持体上に少くともその面の1部を実質的に隙間なくおおい、かつ規則的に配列されていることを特徴とする繊維状集合体。
2. 紡糸液を電界的に導入することにより、紡糸液から電極に向けて繊維を引出し、かくして形成された繊維を電極上で捕集する静電紡糸法において、電気力線を制御する補助電極を用いることにより繊維を電極上で一方向または二方向以上の所望の方向に配列し堆積して成る請求項1に記載の繊維状集合体。
3. 前記の補助電極を用いまたは用いない静電紡糸法において、所望のパターンをエッチングした電極基板かまたは電気絶縁性のシートまたは被膜で覆った電極基板を電極として用いることにより、繊維を該エッチングまたは該被膜によ

り得られたパターン化された電極上に配列して堆積して成る請求項1または2に記載の繊維状集合体。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明による繊維状集合体は、下記のように種々の分野に適用できる。

(1) 液晶表示装置

これは、光シャッターと同じように、電場もしくは磁場を印加することで光透過性が変化するよう液晶材料を選択的に制御できる装置であり、具体的には英國特許出願8729345号、8812135号及び特願平1-128000号に記載されているように偏光板を用いることなく、透明導電膜付基板に挿持された繊維状集合体に液晶を含浸させて構成された光散乱型液品素子である。

(2) 繊維フィルター

種々の紡糸繊維をカード又はステッキング機械のような繊維機械で処理して繊維フリースを製造する方法は知られており、その繊維構造はフリー

スを通って流れるガスに含まれる塵芥の粒子がフリースによって保留されるようなものであるから、このようなフリースをエアフィルターとして使用できる。そのようなフリースの効率は、大部分纖維の微細さと密度如何に依るものである。滤過作用に関する別の重要な影響は、纖維の静電気的荷電であり、これはフリース内に強力で不均一な電場を作り、それによって帯電した又は帯電していない塵芥の粒子をその纖維面に附着させ、接着力によってその表面に保留するのである。この種の電荷は纖維材料がフリースを形成するように処理されている間に、例えばその纖維材料内の摩擦によって発生し得る。種々の材料で作られる纖維混合物をこの目的のために使用することも又知られており、それらの各種の材料は互の摩擦の結果異なる帯電をするので、電位差と不均一な電場が纖維の間に発生する。

非常に微細な纖維を強力で安定した電荷と結合できること、最も効果的なフィルター効率を期待できる。

従来の紡糸方法は一般に10μm以上の纖維の厚み

成要素に対するライニングまたは表面材の形体の静電紡糸纖維からなる成形マット補綴材が与えられる。かかるマットは、管状である。

例えば人工心臓およびその他の循環補助器具の壁上の満足すべき血液および体組織相容性表面の開発の困難、ならびに損傷した自然および人工血管に対する相容性ライニングの開発の困難は、安全な人工器官および組織の開発を妨げている。そのような人工器官および組織の表面上に適切な物質の薄い纖維のライニングを沈着させることによって、それらの血液およびその他の組織液の相容性を改善できることがわかった。しかしこの目的のためには、そのライニングは極めて薄いことが望ましく、静電的に沈着した纖維被覆を使用すれば、これらの臨界的要件の多くに適合することが判った。主要な要件としては例えば次のものがある。

(イ) 極小の纖維直径 (細胞寸法に関して小さいこと)、従って0.1~10μm、特に0.5~5μmの纖維直径は、然に適切である。

を提供する。0.5μm以下の大きさの粒子を効果的に保留するような微細な塵芥フィルター即ち“完全なフィルター”を製造するために微細な纖維が必要なのである。

(3) 多孔性シート状製品

多孔性シート状製品は多くの場所で用いられ、この製品を作る材料はこれと接触する化学薬品に不活性であることが必要である。この明細書で用いる「不活性」とは、製品が使用中に露出される環境に対し充分に不活性で機能的寿命を有し得ることを云う。このような製品の代表例は、電解池用隔膜、蓄電池用セパレーター、燃料電池成分、透析膜その他である。これら製品を作る材料が適当な性質を与えるときには、製品は例えば非濡れ液体 (非親和性液体) から濡れ液体 (親和性液体) を分離するのに用いられる。

(4) 生体内で体液と接触した状態で導管補綴材として用いるための管状の静電フィブリル製品 (医療分野)

血液およびリンパ液のような体液と接触する構

(ア) ライニングは、その中への細胞の侵入を許容するのに充分に多孔性であるべきであり、そのため理想的には、平均気孔寸法は、5~25μm、好ましくは7~15μmのオーダーであるべきである。

(ハ) 好ましくはライニングは、厚さが10~50μmのオーダーであるべきである。

(ニ) ライニングは、上記の諸性質を損なわない方法を含むある種の適切な手段によって、そのライニングされるべき物品に対して、接着可能であるべきである。

(ホ) ライニングは身体に対し、またはそれと接触するようになる身体細胞もしくは体液に対して有害な物質を含有すべきでない。

静電紡糸法によれば、被覆されるべき物品の表面またはその隣もしくは陰のレプリカを静電紡糸法における補集体とすることによって、当該物品の寸法および輪郭に完全に一致するようにかかるライニングを形成する方法が与えられる。

そのようなライニングの製造に適切な物質とし

ては重合体物質、特に不活性重合体物質がある。好ましい物質の例として、フッ素化炭化水素（例えば適当な分散剤中の分散液から都合よく紡糸できるポリテトラフルオロエチレン）および溶液から紡糸できるポリウレタンが挙げられる。

(5) その他

1 μm以下に細繊化された纖維により、酵素、微生物を吸着固定して、細胞培養やバイオリアクター用の固定化纖維状担体への利用も考えられる。

(従来技術)

本発明による纖維状集合体は主として、紡糸液を電界内に導入することにより紡糸液から電極に向けて纖維を引出し、かくして形成された纖維を電極上に堆積する形で捕集する静電紡糸法を改良して達成される。

液体、例えば纖維形成物質を含有する溶液の静電紡糸法は、公知であり、多くの特許明細書ならびに一般文献に記載されている。

静電紡糸法は、有端電極を用いて液体を電場内に導入し、それにより液体に電極に向って吸引さ

れる性質をもつ纖維を形成させる工程を包含する。液体から引き出される間に纖維は普通硬化する。硬化は、例えば単なる冷却（例えば液体が室温で通常固体である場合）、化学的硬化（例えば硬化用蒸気での処理により）または溶媒の蒸発（例えば脱水により）で行なわれる。製品の纖維は、適宜に配置した受容体上に捕集され、次いでそれから剥離することができる。

静電紡糸法によって得られる纖維は細く、直径が0.1～25 μmのオーダーである。

纖維が適切な厚さのマットの形体で捕集される場合に、そのようにして得られるマットの固有の気孔性の故に、纖維は、纖維の組成、纖維の沈着密度、纖維の直径、纖維の固有強度ならびにマットの厚さおよび形状に応じて、広汎多種の用途をもつ不織材料を与える。そのようなマットを他の物質で後処理して諸性質を改変すること（例えば強度または耐水性の向上）も可能である。

それぞれが最終製品に所望の特性を与える複数の成分を含む液体を紡糸するか、または同時に沈

積して緊密に混合した異なる物質の纖維集合体をもつマットを形成する異なる組成の纖維を別々の液体源から紡糸するかのいずれかにより、纖維の組成を調節して、種々の性質をもつ纖維を得ることができる。別法は、（例えば受容体の表面上に沈積する纖維を時間の経過につれて変えることにより）沈積した種々の纖維の複数の層（または同じ物質の纖維であるが異なる特性、例えば直径、をもつ纖維の複数層）をもつマットを作ることである。例えばそのような変化を生じさせる一方では、纖維を静電紡糸する複数組の紡糸口金に対して連続して移動受容体を通して、受容体が紡糸口金に対して適当な位置に達したときに、纖維を連続して沈積させることである。

ここで、「マット」なる用語は、静電紡糸纖維の沈積物からなる纖維状集合体を意味する。

さらに図をもって詳しく説明する。

紡糸液を静電電界中へ導入するには、任意の便宜な方法を用いることができ、例えば我々は、紡糸液をノズルに供給することによって、紡糸液を

電界中の適切な位置に与え、そのノズルから紡糸液を電界によって引出して、纖維化を生じさせた。この目的のためには、適宜な装置を用いることができ、例えば我々は、紡糸液を注射器筒から接地注射針の先端へ供給し、その先端を、静電気荷電表面から適切な距離に配置しておいた。すると、針の先端を去るときに、針の先端と荷電表面との間に纖維が形成された。

紡糸液の微細滴を、当業者には自明の他の方法で電界内に導入することもでき、その際の唯一の要件は、それらの液滴を、電界内において纖維化が起こりうるような距離に、静電気荷電表面から離して保持しうることである。例えば、紡糸液滴を金属線のような連続担体上に乗せて電解中へ搬入することができる。

紡糸液をノズルから電界中へ供給する場合、数個のノズルを用いて、纖維生産速度を向上することもできる。紡糸液を電界内に運ぶ別の方法も用いられ、例えば有孔板（孔にはマニホールドから紡糸液を供給する）が用いられる。

説明の目的のために以下に示す例においては、纖維が引き寄せられる表面は、ドラムの表面のような連続表面であり、その連続表面上にベルトを通して、形成されてベルトに付着した纖維が、そのベルトによって運ばれて、荷電領域から引き出されるようになっている。そのような構成は、添付図面に示されている。第1図で、1はアースした注射器で、纖維の生産速度と関連した速度で、紡糸液を貯槽から供給される。ベルト2は駆動ローラ3および遊びローラ4で駆動される金網で、これに対して、発生器5（図面ではヴァン・デ・グラフ装置）が静電荷を与える。ベルト2からの纖維状集合体6の除去は、任意手段例えば吸引またはエヤージェットによって、あるいはベルト2から纖維状集合体の剥離を行なうのに充分な荷電を有する平行な第2ベルトによって行うこともできる。図面では、纖維状集合体は、ベルトに対し回転するローラ7により取上げられる。

ノズルの荷電表面からの最適距離は、極めて簡単な試験により決定できる。例えば、20kVオーダ

を示したが、他の市販のより便利な装置が公知であり、これらも適当である。

勿論、静電荷を荷電表面から逃がさないのが望ましく、荷電表面が付帯設備、例えば纖維捕集用ベルトと接触している場合、そのベルトは非導電性材料製でなければならない（しかし勿論、そのベルトは荷電表面を紡糸液から絶縁してはならない）。ベルトとしてメッシュ寸法3mmの薄い“テリレン”（登録商標）製ネットを用いるのが便利なことが判明した。装置の支持体、ペヤリング等はすべて適当に絶縁すべきことは明らかである。

静电紡糸法を用いて纖維状集合体を得ることは、特公昭53-28548号、同59-12781号、同60-43981号、同62-61703号、同62-11861号、同63-543号、特開昭63-89165号、同55-76156号、同56-501325号の公報などに記載されているが、纖維状集合体の纖維を規則的に配列することを記したもののは、また見出されていない。

又、前述の特願平1-128000号においては、静电紡糸法から得られた纖維が、光散乱型液晶の壁材

一の電位を有する荷電表面を用いるときは、10~25cmの距離が適当なことが判明したが、帯電量、ノズル寸法、紡糸液流量、荷電表面積等が変化すると、最適距離も変わるが、それは、簡単な試験で便宜に決定できる。

用い得る纖維収集の別の方法は、実質上上記のような大型の回転円筒状帯電収集表面を用いることであるが、ベルト上を持ち去る代りに、纖維は、非導電性ピックアップ手段により表面の他の点から収集される。別の例では、静電気帯電表面は、ノズルに対し同軸的にかつ適切な軸方向距離で設けたチューブの内外表面とすることができる。あるいは纖維の沈積およびチューブ体の形成は、管状または中実円筒状の成形具上で行なうことができ、所望により、引き続ぎ適宜な手段で、その成形具からマットを取り外す。用いる静電気電位は、一般に5kV~1000kV、好ましくは10~100kV、より好ましくは10~50kVの範囲である。所望の電位を作る任意の適当な方法が用いられる。したがって、第1図では普通のヴァン・デ・グラフ装置の使用

として用いられているが、纖維そのものは、ランダムに配列されており、規則的な配列ではない。
(発明が解決しようとする課題)

上記の特願平1-128000号に記載された従来の技術では、かかる液晶素子の光散乱による遮蔽効果と光透過による透明性とを利用して、種々の表示装置や透明性の変化する窓、扉、隔壁等を得ることが意図されるが、特に液晶型テレビジョン受像機、プロジェクション型テレビジョン受像機を考えた場合、光散乱型の液晶は、偏光板を用いていないため、オンの時の光吸収が少なく、透過率が極めて高く、明るい像を供給できることが特徴であった。しかし、通常の偏光板と配向処理した基板を用いた液晶素子と比べてコントラストが、かなり低いことが問題であった。

本発明の1つの目的は、外径1mm以下の多数の纖維が規則的に配列されることを特徴とする纖維状集合体を提供し、これを液晶素子に適用することで、飛躍的に光散乱効率を向上させ、結果として、かなりコントラストの高い液晶型テレビ

ジョン受像機、プロジェクション型テレビジョン受像機を得ようとすることがある。

特公昭53-28545号公報に記載のものでは、纖維状集合体を纖維フィルターに適用するものであるが、纖維の配列がランダムであるため、フィルターとして除去する粒子径の閾値が不明瞭であり、例えば0.4μm以上の粒子を取り除くフィルターを作製しても実際には、約0.4μmの粒子は、フィルターを透過したり、これで取り除かれたりして、様々である。この種のフィルターは製造上のバラツキが大きく、歩留まりが悪かった。

本発明の別の目的は、外径1μm以下の多数の纖維が規則的に配列されていることを特徴とする纖維状集合体を提供し、これを纖維フィルターに適用することで、取り除く粒子径の閾値が明瞭でかつ製造上の製品バラツキが少なく歩留りが良いものを得ようとすることがある。

(課題を解決するための手段)

前述した目的およびその他の目的の達成のため、本発明によれば、第1の局面としては、例えば、

シーティングする代りに所望の（規則的）パターンを電気絶縁性の例えば有機のポリマーまたは樹脂のシートまたは被膜で覆った（透明または不透明）電極基板を電極として用いることを特徴とする第1局面の1部としてのまた第2局面の纖維状集合体が所望の（規則的）パターンまたは配置で提供される。

(実施例)

本発明の纖維状集合体は、主として、静電紡糸法によって得られるが、第2図を用いて、本発明の第2局面の纖維状集合体を製造する方法を説明する。

第2図の装置は、基本的には、第1図のものと同じものである。ノズル11は、内径が0.2mmで、その内部に金属端子を有し、これに、数10kVの高圧が高圧線12を通して印加される。紡糸液は、送り管13を通して、ノズルの先端に通常1ml～20ml/時、好ましくは、2～5ml/時の流量で送られ、ノズル11の噴出口から流出し、高電場のため図面に17で示すように引出され、かくして纖維が形成

静電紡糸法における電極等適宜の支持体上に、実質的に外径1μm以下の多数の纖維が少くとも支持体の表面の1部を隙間なくおおう程度に規則的に配列されていることを特徴とする纖維状集合体が提供される。本発明において、実質的に外径1μm以下とは、纖維状物質の80%以上が外径1μm以下であることを意味し、また、他の支持体としては、フィルター、隔膜等の直接用途に関係する支持体を含む。

第2の局面としては、紡糸液を電界内に導入することにより、紡糸液から電極へ向けて纖維を引出し、かくして形成された纖維を電極上で捕集する静電紡糸法において、補助電極を用いることにより電気力線を制御し、纖維を電極上で、一方向または二方向以上の所望の方向に堆積された形で捕集した、第1局面の纖維状集合体が提供される。第3の局面としては、補助電極を用いると否とにからず、前記静電紡糸法において、所望の（規則的）パターンをエッティングした（透明または不透明）電極基板を電極として用いるか、または、エ

される。ノズルに対向する位置には、16で示すようにアースされたシートと、その上に置かれた基板15（液晶素子では透明電極付基板）が置かれ、これに、細い前記の纖維が18で示すように堆積する。本発明では、纖維を規則的に配列させるため、テーブル状で中心付近にスリットを有する導電性の補助電極14が設けられる。補助電極14には、ノズル11に印加される電圧より低く、アースと同じかもしくはそれより高い電圧が印加される。補助電極14の寸法は、基板の大きさに合わせる必要があり、スリットの幅は、ノズルの高さに依存するか、通常その1～10%好ましくは2～5%の間に調整される。又、スリット部分の高さは、これもノズルの高さに依存するが、ノズルの高さの半分以下が望ましい。このため引出された纖維が補助電極14に向かって飛行し、その一部は、スリットを通り、アースされたシートの上にある基板15に引張られる。スリットの幅がせまいため、纖維は、スリットの長手方向に揃って規則的に配列される。又、基板15が、XYステージもしくは、ベルトコ

ンベヤー(図示なし)に乗せられると、基板上の全面に均一に規則的に配列された纖維が、自動的に噴出される。第2図の例では、纖維の配列方向に垂直な方向に、基板を徐々に移動させることで、基板の全面に、纖維が配列できる。この時、幅方向の均一性を上げるため、ノズルの多數を幅方向に並べることも、可能である。

次に、本発明の第3局面について、第3図および第4図を参照して説明する。第3図および第4図に示されるのは、本発明の纖維状集合体を形成するための基板15であり、図に示すように、基板15の上には、導電膜20が成膜されていなければならぬ。しかもその形状は、第3図および第4図に示されるように、規則的なパターンにエッチングされている必要がある。これは、第3図では、幅のせまい平行な多數の長方形からなり、第4図では、基盤目(樹)状のパターンである。

液晶素子への適用を考える場合には、この導電膜20は、透明でなくてはならない。第3図および第4図の基板15を使用する際に、具体的な纖維状

に所望の(規則的な)配列をした纖維状集合体が得られる。

本発明の纖維状集合体は、上述の説明のようにして得られるが、本発明を液晶表示素子もしくは装置に適用する形態について、以下に説明する。

これは、要約すれば、纖維を付着させた基板として、透明導電膜付きのPES、PET、ガラス基板を用い、これに液晶を含浸させた後、その上からさらに、透明導電膜付きの基板を載せたものである。

基本構成は、第5図の通りである。第5図において、透明電極は35、36で示され、33、34がその基板であり、31が含浸された液晶、32が纖維である。駆動電源37は、透明電極35、36に接続されている。纖維ポリマー部の屈折率に対し、液晶の常光屈折率がほぼ一致する素材を選択しておくと、電圧を印加して、液晶分子の長軸が電界方向に揃ったときには、屈折率の差がなくなつて、透明状態が示される。逆に電圧を除去すると、液晶分子は、纖維壁面に沿うようにして配向し、纖維との

集合体の形成は、第2図について説明したものとまったく同じである。ただし、この場合に、補助電極14はなくてもよい。又、導電膜20は、纖維状集合体の形成の際にアースになつていいことが望ましい。ノズル11に高電圧を印加し、糸状液を注入していくと、これが噴出口付近の高電場によつて引出されて、纖維に形成される。これは、アースに向かって飛行し、従つて、第3図および第4図の基板15の導電膜20に付着する。導電膜20の付いてない基板上には、電荷がないので、纖維は付着しない。結局、第3図の基板15を使用すると、すべて同じ方向に平行に、導電膜20の向きに合わせて纖維が付着する。第4図の基板15を用いた場合には、すべての纖維が、格子状に配列される。導電膜20をエッチングによって形成する代りに、導電膜を基板の全面に形成し、導電膜の20に相当する孔部を有する絶縁性のポリマー又は樹脂成分等で成形されたシート、被膜等により電極面を被覆することにより導電膜の露出部20を規制し、エッチングにより得た導電膜20と同様に、この上部

屈折率差を生じて、入射光を散乱する。

ここに本発明の纖維状集合体を用いると、液晶素子として、オンの時の光透過率とオフの時の光透過率の比であるコントラストが高く、かつ駆動電圧も低いものが作製される。

この理由は以下の通りである。第6図は、第5図の形式の液晶素子の、セルの厚みの違いによる、印加電圧Vに対する光透過率Tの依存度を示す。ここでは、纖維は、セルの中の体積分率で10%程度で、残りの90%は、液晶である。第6図を見ると厚みの小さい方が、立上りがするほど低電圧化されており、オンの時の光透過率は高くなつていい。しかし、薄いためにその散乱効果が悪く、オフの状態でも、5%程度の光透過率がある。ここで30Vのコントラストを見ると、コントラストは下の式で与えられ。

$$\text{コントラスト}(30V) = \frac{\text{光透過率}(30V)}{\text{光透過率}(0V)}$$

結果は

セルの厚み	コントラスト
5 μ	15 : 1
10 μ	90 : 1
15 μ	225 : 1

である。これによれば、セルの厚みが大きくオフの時の透過率がゼロに近い方が望ましい。つまり、散乱効率を上げることが、コントラストの向上につながると理解できる。これは又、セルの厚みの大きいものほど、壁材である繊維が多数存在しているため、散乱効率が上がっていると考えられ、セルの厚みが小さくても、繊維を密に充填することで、液晶との固着結合も強くなり、散乱効率が高く、コントラストの高いセルが得られる。又、セルの厚みが小さいため、駆動電圧も低減されるという効果も生まれる。

このように、繊維の体積分率を上げると散乱効率が上がることは、レーリー・ガン・ボルンの散乱問題の近似計算の結果からも明らかである。こ

れによれば、散乱効率 S_E は、

$$S_E \propto (n_{ee} - n_u) \phi_1 (1 - \phi_1)$$

で与えられる。ここで

n_{ee} は、液晶の屈折率(この場合は平均屈折率)、

n_u は、壁材ここでは繊維の屈折率、

ϕ_1 は、液晶の体積分率、

$(1 - \phi_1)$ は、壁材の体積分率、

を表わす。

従って、 $\phi_1 (1 - \phi_1)$ の項から判るように、液晶の体積分率と壁材の体積分率とを同じにすると、散乱効率が上がる。つまり、壁材は 50%まで入れた方が良いということが、この計算から予測できる。したがって、従来は 10%程度しかセルの中に含まれていなかった壁材つまり繊維を、より密にセルの中に入れることで、散乱効率が上がると考えられる。

繊維を密に充填するためには、本発明のように液晶を規則的に配列させることが望ましい。又、繊維が規則的に配列することにより、一種のブランギング回折のような特性散乱を引き出し、さらに散

乱効率を上げることが可能となる。

以上の説明より、本発明の繊維状集合体を用いると、液晶素子として、コントラストが高くかつ駆動電圧も低いものが、作製される。

以下に、本発明に関する実験例、比較例に就いて説明する。

(実験例 1)

繊維形成ポリマーとして、ポリビニールブチラール B60T(ヘキスト(社)製)を用い、これを、ノルマルプロピルアルコールとアセトニトリル 1:1 の混合溶媒に溶解して、10% 溶液とした。0.25 グラムの Coronate NL(日本ポリウレタン株式会社から入手)を架橋剤として、50 g のそれぞれの前記ポリビニール・ブチラール溶液に加え、均一に溶解するまで振盪した。ついで酸化インジウム(15:5)を基材とする透明導電層をポリエスチル・フィルム上に、スパッタリング法で 500 Å の厚さに形成させ、これを切断して、厚さ 100 μ の 7 cm × 7 cm の個片とした。ついで、上記のポリビニール・ブチラール溶液のそれを、第 2 図の筋電紡糸装置

を用いて、上述の導電性ポリエスチル・フィルム上に基板を移動させながら 2 分間噴出させた。ポリマー溶液の流量は、2 cc/時であり、噴出口の電圧は、23 kV、ノズル高さは、20 cm であった。補助電極 14 には、1 ~ 3 kV の電圧を印加し、スリットの幅は、5 ~ 7 mm、高さは、20 ~ 30 mm とした。かくして、一方向に規則的に配列された繊維状集合体 / ポリエスチルフィルム構成体が得られた。ついでポリビニールブチラールの架橋処理を完結させるため、この構成体を加熱炉に入れ、50°C で 1 週間放置した。架橋処理の結果得られた繊維状集合体 / フィルム構成体の繊維の直径を走査電子顕微鏡で測定したところ、これは、平均 0.28 μ であった。これに引き続いて、Merck 社製 ZLI/289 液晶をこの繊維状集合体に浸透させ、透明導電性膜を持ったもう一枚のポリエスチルフィルムを、液晶で充満された繊維マットを既存のフィルムと挟むようにして、そのフィルム上にのせた。

かくして形成されたセルの厚みは、約 10 μ であった。この液晶素子(セル)について、第 7 図のよ

うな光学系を用いて、

$$\text{コントラスト} = \frac{\text{オンの時の光透過率}}{\text{オフの時の光透過率}}$$

を評価した。

第7図の装置では、光源40から発した光が、試料41を透過した後に、受光素子42で受取られる。光源40と受光素子42としては、次のものが使用された。

光源 40、He Neレーザー 6328Å、

出力 5mW、

光ビームの直径 1mmφ、

受光素子42、フォトダイオード、

浜松フォトニクス製、S1226。

受光素子42からの出力を増幅器43に通した後、その光量に比例する出力電圧を読みとることで、透過光量が得られた。

液晶素子のオン状態は、20V又は30Vの50ヘルツ正弦波で駆動した。結果は下の通りである。

	20V	30V
コントラスト	80:1	132:1

30Vで駆動して、コントラストが100:1以上得られた。

(実験例2)

実験例1とまったく同じポリビニールブチラール溶液を作製した。ついで、酸化インジウム(15:5)を基材とする透明導電層をガラス基板上に、第3図の形状となるようにマスクをつけて、スパッタリング法で500Åの厚さに形成させた。透明導電層のパターンは、幅5mmのものが12本、すき間の幅が1.5mmであった。第2図の静電紡糸装置において、補助電極14を除いて、透明導電膜基板上に2分間噴出させた。ポリマー溶液の流量は2cc/時であり、噴出口の電圧は、25kV、ノズルの高さは、20cmであった。かくして、一方向に規則的に配列された繊維状集合体／ポリエステルフィルム構成体が得られた。

実験例1と同様に架橋処理し、ZLI 1289を含浸

させ、透明導電性ポリエステルを上から、繊維状集合体をはさむようにして、載せて、液晶素子を作製した。セルの厚みは、約10μmであった。

第7図の光学系によるコントラストは、実験例1と同じ条件で、次の通りであった。

	20V	30V
コントラスト	76:1	127:1

これで示されるように、30Vで駆動して、100:1以上のコントラストが得られた。

(比較例1)

実験例1と同じ溶液を、実験例1とまったく同様にして、ただし第2図の装置で補助電極14を除いて、噴出させて、ランダムに配列された繊維状集合体／導電性ポリエステル構成体が得られた。これで実験例1と同様に液晶素子を作製し、同じ評価をした。その結果は、次の通りであった。

	20V	30V
コントラスト	57:1	91:1

(発明の効果)

以上に示したように、(1)支持体上に外径1mm以下の多数の繊維が規則的に配列されていることを特徴とする繊維状集合体、とりわけ(2)紡糸液を境界内に導入することにより紡糸液から電極に向けて繊維を引出し、かくして形成された繊維を電極上でシートの形で捕集する静電紡糸法において、電気力線を制御する補助電極及び補助部材又はそのいずれかを用いることによって得られることを特徴とする前記(1)に記載の繊維状集合体、もしくは(3)該静電紡糸法において、規則的なパターンをエッチングした透明電極基板を用いることを特徴とする前記(2)に記載の繊維状集合体は、実施例に示すように確かに作ることができ、本発明の繊維状集合体は、液晶素子、その中でも表示コントラストを向上させる必要のある、光散乱型液晶を用いたプロジェクション型テレビジョン受像機、液晶型テレビジョン受像機に、有効に利用できる。その場合に、実験例では、30Vの駆動電圧で100:1以上のコントラストが得られる。

又、前記繊維状集合体を繊維フィルターに適用した場合、除去する粒子径の閾値が極めて明瞭なものが得られ、製造上のバラツキが小さく、歩留りがかなり改善されている。

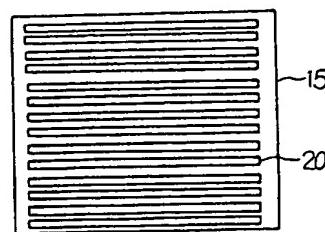
又、前記繊維状集合体は、このような液品、繊維フィルターだけでなく、多孔性シート製品、導管補綴材として用いるため、フィブリル製品、固定化繊維状担体へも、従来にない新たに有効な役割を有する。

4. 図面の簡単な説明

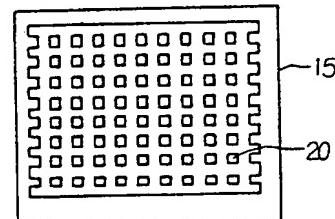
第1図は、静电纺丝装置の1例を図解的に示す。第2図は、静电纺丝装置の別の例を図解的に示す。第3図および第4図は、透明導電膜を備えた基板の平面図である。第5図は、液品素子の図解的断面図である。第6図は、種々の厚みのセルにおける印加電圧と光透過率の関係を示すグラフである。第7図は、透過光量を求めるための光学系の線図である。

図面において、11はノズル、14は補助電極、15は基板、17は引出された繊維、18は堆積した繊維を示す。

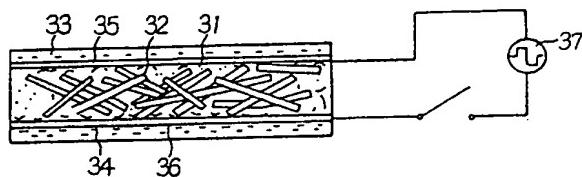
第3図



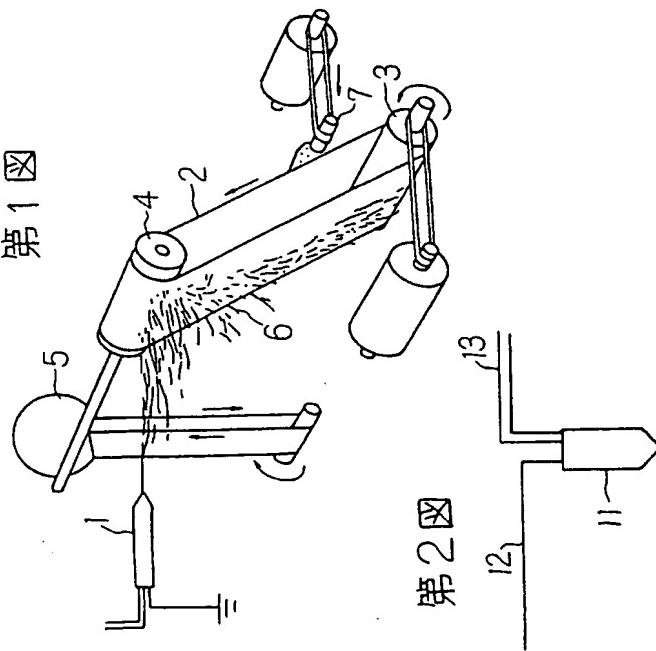
第4図



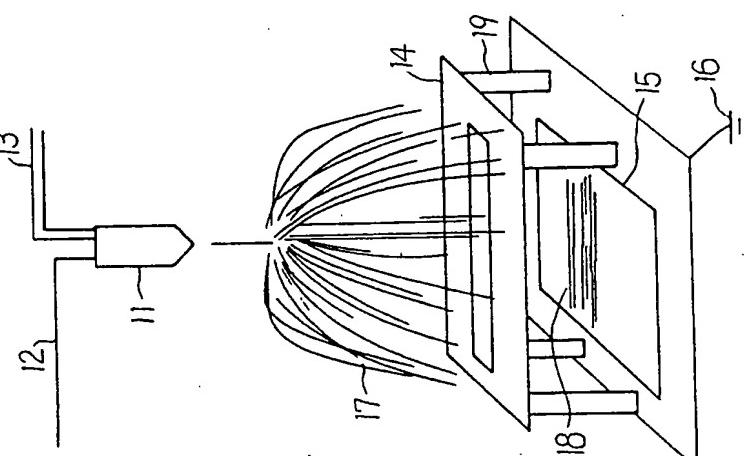
第5図

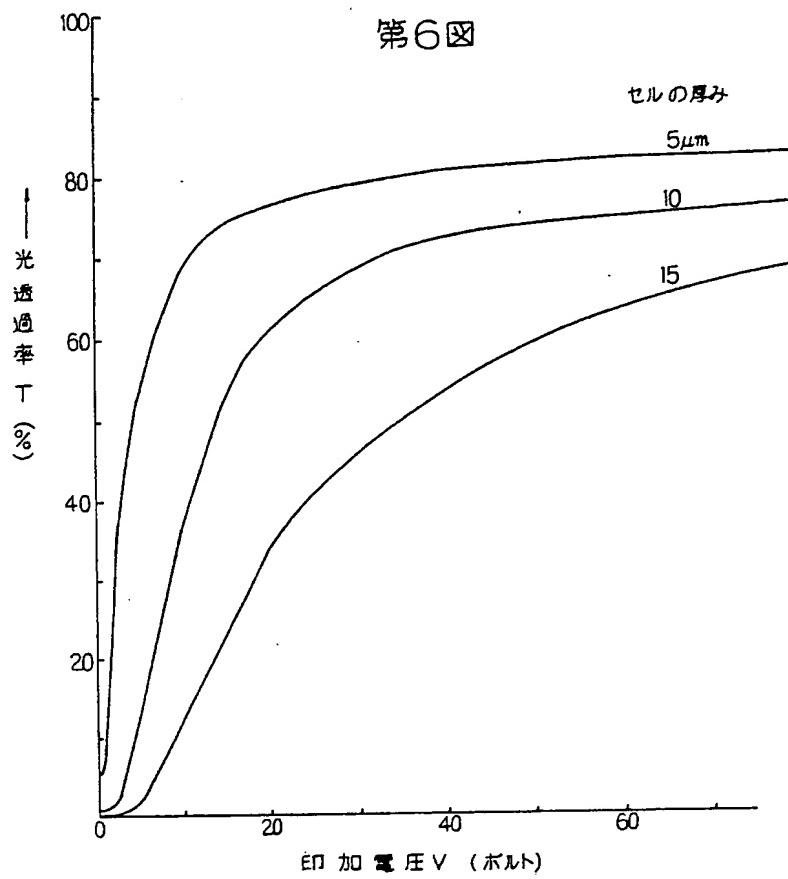


第1図

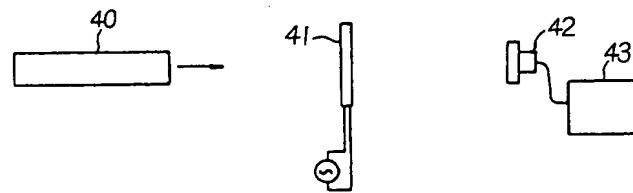


第2図





第7図



第1頁の続き

⑤Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号
B 01 D 39/14	E	6703-4D
D 01 D 5/00	Z	6703-4D
	5/08	7438-4L
D 04 H 1/42	D	7438-4L
	1/74	7438-4L
G 09 F 9/35	X	7438-4L
// D 01 F 6/12		8621-5C
6/70		7199-4L
		7199-4L

手続補正書(自発)

平成1年11月22日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示 01-2775/4

平成1年特許願第 号
平成1年11月17日付提出の特許出願、願書符号
第4号

2. 発明の名称 織維状集合体

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号
パレスビル

名称 アイ・シー・アイ・ジャパン株式会社

4. 代理人
〒105 住所 東京都港区西新橋1丁目1番15号
物産ビル別館 ☎ (591)0281

(8845)氏名 八木田 茂

5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

6. 補正の内容

- (1) 明細書第18頁第12行中の「か」を「が」と
補正し、「1～10」および「2～5」を、それぞれ
「1～30」および「2～15」と補正する。
- (2) 同第26頁第6行中の「5～7」を「5～30」
と補正する。



手続補正書(自発)

平成 3年 2月18日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

平成 1 年 特 許 願 第 297514 号

2. 発明の名称

繊維状集合体

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号
パレスビル

名称 アイ・シー・アイ・ジャパン株式会社

4. 代理人

〒105 住所 東京都港区西新橋1丁目1番15号
物産ビル別館 (3591)0261

(6645)氏名

八木田 茂



3. 2.18

全文補正明細書

1. 発明の名称

繊維状集合体

2. 特許請求の範囲

1. 実質的に、直径 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の繊維状物質が、適宜の支持体上に少なくともその面の一部を実質的に隙間なくおおい、かつ規則的に配列されていことを特徴とする繊維状集合体。

2. 紡糸液を電界内に導入することにより、紡糸液から電極に向けて繊維状物質を引き出し、かくして形成された繊維状物質を電極上で捕集する静電紡糸法において、電気力線を制御する補助電極を用いることにより、繊維状物質を電極上で一方向または二方向以上の所望の方向に配列し堆積せしめて成る請求項1に記載の繊維状集合体。

3. 前記の補助電極を用いまたは用いない静電紡糸法において、所望のパターンをエッティングした電極基板か電気絶縁性のシートまたは被膜で覆った電極基板かを電極として用いることにより、繊維状物質を該エッティングまたは該被覆によりバ

5. 補正の対象

明細書の全文及び図面。

6. 補正の内容

- (1) 明細書全文を別紙のとおり補正する。
- (2) 図面の第1図を削除し、第2図を第1図、第3図を第2図、第4図を第3図、第5図を第4図、第6図を第5図、第7図を第6図とそれぞれ図番を補正する。

- (3) 前記図番を補正した図面の第5図を添付の図面と補正する。

ターン化された電極上に所望の方向に配列し堆積せしめて成る請求項1または2に記載の繊維状集合体。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、超微細の繊維よりなる繊維状集合体に関し、更に詳しくは、その配列方向、配列密度、または配列部位を規制した繊維状集合体に関する。(従来の技術)

繊維状物質を造るための紡糸方法としては、原料高分子物質を溶融してノズルより気流中に押し出し、繊維状に冷却して巻き取る溶融紡糸法と、高分子物質を溶媒に溶かして溶液としてノズルより気流中に押し出し、溶媒を蒸発させる乾式紡糸法及び上記溶液をノズルより非溶媒中に紡出して脱溶媒し繊維とする湿式紡糸法などがあるが、通常のこれらの方によっては、直径 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下のものを得ることはできない。

紡糸液を電界内に導入することにより紡糸液から電極に向けて繊維状物質を引き出し、かくして

形成された繊維状物質を電極上に堆積するように捕集する静電紡糸法が知られているが、均一な直徑 1 μm 以下の繊維状物質は、この紡糸方法によってのみ何らの製造上の問題もなく造ることができる。

静電紡糸法を用いて繊維状集合体を得ることは、特公昭 53-28548 号、同 59-12781 号、同 60-43981 号、同 62-61703 号、同 62-11861 号、同 63-543 号、特開昭 63-89165 号、同 55-76156 号、同 56-501325 号の公報などに記載されているが、繊維状集合体の繊維を規則的に配列することを記載したものは、いまだ見出されていない。

また、特開平 2-23316 号においては、静電紡糸法から得られた繊維状物質を光散乱型液晶表示素子の液晶被漫透性物体層として用いているが、繊維状物質そのものはランダムに配列されており、規則的な配列ではない。

(発明が解決しようとする課題)

特開平 2-23316 号に記載された液晶表示素子に含まれる繊維状集合体は規則的に配列されてお

らず、したがって繊維状物質が密に液晶層内に充填されていないため、通常の偏光板と配向処理した基板を用いた液晶表示素子に比べてコントラストが著しく低いことが問題であった。

該液晶表示素子において、繊維状物質の液晶層内における充填率を上げることが、コントラストの向上に著しい効果があり、繊維状物質の液晶層内における充填率を上げるためにには、繊維状物質を規則的に配列する以外に適当な方法がない。

直徑 1 μm 以下の繊維状物質を得るための適当な方法は、静電紡糸法以外になく、また静電紡糸法によつても、直徑 1 μm 以下の多数の繊維状物質を規則的に配列した繊維状集合体を得た例は未だ示されていない。

(課題を解決するための手段)

本発明者等は、鋭意研究の結果、適宜の支持体上に少なくともその面の一部を実質的に隙間なく覆い、かつ規則的に配列され、実質的に 1 μm 以下の直徑を有する繊維状物質より成る繊維状集合体を得ることに成功し、更にかかる繊維状集合体

を被漫透性物体層として使用することにより、コントラストを著しく向上せしめた液晶表示素子を得ることができることを見出し、本発明を完成した。

本発明の一つの好ましい実施の態様は、紡糸液を電界内に導入することにより、紡糸液から電極に向けて繊維状物質を引き出し、かくして形成された繊維状物質を電極上で捕集する静電紡糸法において、電気力線を制御する補助電極を用いることにより、繊維状物質を電極上で一方向または二方向以上の所望の方向に配列し堆積せしめて成る繊維状集合体であり、また本発明のその他の好ましい実施の態様は、前記の補助電極を用いたり用いない静電紡糸法において、所望のパターンをエッチングした電極基板か、電気絶縁性のシートまたは被覆で覆った電極基板かを電極として用いることにより、繊維を該エッチングまたは該被覆によりパターン化された電極上に所望の方向に配列し堆積せしめて成る本発明繊維状集合体である。

本発明において規則的に配列されるとは、繊維

状集合体から適當な 0.1mm × 0.1mm の正方形の領域を取り出し、その中で所望の方向に対して ±10° 以内の方向にある繊維状物質の統計的な数量が全体の数量に対して 65% 以上であることを意味する。

又、実質的に直徑 1 μm 以下とは、繊維状物質の 80% 以上が直徑 1 μm 以下であることを意味する。

次に、本発明の一つの好ましい実施の態様を、第 1 図を用いて説明する。ノズル 11 は、内径が 0.2mm で、その内部に金属端子を有し、これに、数 10kV の高圧が高圧線 12 を通して印加される。紡糸液は、送り管 13 を通して、ノズルの先端に通常 1 cc ~ 20 cc / 時、好ましくは、2 ~ 5 cc / 時の流量で送られ、ノズル 11 の噴射口から流出し、高電場のため図面に 17 で示すように引き出され、かくして繊維状物質が形成される。ノズルに対向する位置には、16 で示すようにアームされたシートと、その上に置かれた基板 15 (液晶表示素子では透明電極付基板) が置かれ、これに、細い前記の繊維

状物質が18で示すように堆積する。本発明では、纖維状物質を規則的に配列させるため、テーブル状で中心付近にスリットを有する導電性の補助電極14が設けられる。補助電極14には、ノズル11に印加される電圧より低く、アースと同じか、もしくはそれより高い電圧が印加される。補助電極14の寸法は、基板の大きさに合わせる必要があり、スリットの幅は、ノズルの高さに依存するが、通常その1～10%好ましくは2～5%の間に調整される。又、スリット部分の高さは、これもノズルの高さに依存するが、ノズルの高さの半分以下が望ましい。このため引き出された纖維状物質が補助電極14に向かって飛翔し、その一部は、スリットを通り、アースされたシートの上にある基板15に引っ張られる。スリットの幅がせまいため、纖維状物質は、スリットの長手方向に備って規則的に配列される。また基板15が、XYステージもしくは、ベルトコンベヤー(図示していない)に乗せられて移動させられると、纖維状物質が基板上の全面に、均一に規則的に配列されるように自動

的に噴出される。第1図の例では、同一平面上で纖維状物質の配列方向に垂直な方向に、基板を徐々に移動させることで、基板の全面に、纖維状物質が配列できる。この時、幅方向の均一性を上げるために、多数のノズルを幅方向に並べることも、可能である。

次に、本発明のその他の好ましい実施の態様について第2図および第3図を用いて説明する。第2図および第3図に示されるものは、パターン化された電極であり、本発明の纖維状集合体を形成するための基板15として用いられる。図に示すように、基板15の上には、導電膜20が成膜されなければならない。しかも、その形状は、第2図および第3図に示されるように、規則的なパターンにエッチングされている必要がある。パターンは、第2図では、幅のせまい、平行な多数の長方形からなり、第3図では、碁盤目(棋)である。

この導電膜20は、液晶表示素子への適用を考える場合には、透明でなくてはならない。第2図および第3図の基板15を使用する際に、具体的な纖

維状集合体の形成は、第1図について説明したものとまったく同じである。ただし、この場合に、補助電極14はなくてもよい。また導電膜20は、纖維状集合体の形成の際にアースになっていることが望ましい。ノズル11に高電圧を印加し、紡糸液を注入していくと、これが噴出口付近の高電場によって引き出されて、纖維状に形成される。これは、アースに向かって飛翔し、第2図および第3図の基板15の導電膜20に付着する。導電膜20の付いていない基板上には、纖維状物質と同極の電荷が発生するので、纖維状物質は付着しない。結局、第2図の基板15を使用すると、すべて同じ方向に平行に、導電膜20の向きに合わせて纖維状物質が付着する。第3図の基板15を用いた場合には、すべての纖維状物質が、格子状に配列される。導電膜20をエッチングによって形成する代わりに、導電膜を基板の全面に形成し、導電膜の20に相当する孔部を有する絶縁性のポリマーまたは樹脂成分等で成形されたシート、被膜等により電極面を被覆することによって導電膜の露出部20を規制し、

エッチングにより得た導電膜20と同様に、この上部に所望の(規則的な)配列をした纖維状集合体が得られる。

本発明における紡糸液とは、纖維形成物質であるポリマーとそれを溶解する溶媒とからなり、ポリマーとしては、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリアクリロニトリル、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル、ポリブタジエン、セルロースアセテート、ポリプロピレン、ポリメチルメタクリレート、エチルセルロース、ポリカーボネート、ポリウレタン、ニアーブチルメタクリレート等が挙げられる。

紡糸液は、ある程度の導電性を有すべきであり、これは極めて広範な範囲で変動する。例えば $1 \times 10^{-9} \sim 5 \times 10^{-1}$ シーメンス cm^{-1} の範囲の電導度を有する溶液を用いるのが好ましい。

また紡糸液には、纖維状物質を構成するポリマーと相溶性のある樹脂、可塑剤、紫外線吸収剤、若干の染料等の化学物質が混合されていても良い。

更に、纖維状物質の耐熱性やその他の特性を向

上させるための架橋剤、硬化剤、反応開始剤、あるいは屈折率調整のための少量の添加剤が混合されていても良い。

本発明の繊維状集合体は、上述の説明のようにして得られるが、本発明を液晶表示素子もしくは装置に適用する形態について、簡単に説明する。

透明導電膜付きのPES、PET等の高分子物質のフィルムまたはシートやガラスのシートまたは板を基板とし、基板上に繊維状集合体を付着させ、液晶物質を繊維状集合体中に導入して含浸させる。別の透明導電膜付きの基板を電極側を液晶物質と接するように重ね合わせて、液晶表示素子の表示用液晶セルを得る。

基本構成は、第4図に示す通りである。第4図において、透明電極は35、36で示され、33、34がその基板であり、31が含浸された液晶物質、32が繊維状集合体である。

繊維状集合体32とその中に含浸させた液晶物質31よりなる層を以下液晶層と呼ぶ。

駆動電源37は、透明電極35、36に接続されてい

る。繊維状物質の屈折率に対し、液晶の常光屈折率がほぼ一致する素材を選択しておくと、電圧を印加して、液晶分子の長軸が電解方向に揃ったときには、屈折率の差がなくなつて、透明状態が示される。逆に電圧を除去すると、液晶分子は、繊維表面に沿うようにして配向し、繊維状物質との屈折率差を生じて、入射光を散乱する。

ここに本発明の所望の配列をした繊維状集合体を用いると、液晶表示素子内の繊維状集合体の体積分率があげられるので、オンの時の光透過率とオフの時の光透過率の比であるコントラストが高く、かつ駆動電圧も低い液晶表示素子が作製される。

液晶表示素子内の繊維状集合体の充填率とコントラストとの関係について以下に説明する。第5図は、第4図の形式の液晶表示素子の、液晶層の厚みの違いによる印加電圧Vに対する光透過率T(%)の依存度を示す。ここでは、繊維状物質は、液晶層の中の体積分率で10%程度で、残りの約90%は、液晶物質である。第5図を見ると厚みの小

さい方が、立上がりがするほど駆動電圧低下が達成されており、オンの時の光透過率は高くなっている。しかし、液晶層が薄いためにその散乱効果が悪く、オフの状態でも、5%程度の光透過率がある。30Vのコントラストは、下の式で与えられる。

$$\text{コントラスト (30V)} = \frac{\text{光透過率 (30V)}}{\text{光透過率 (0V)}}$$

第5図に示される液晶層の厚みとコントラストの関係は、第1表に示す通りであった。

第1表

液晶層の厚み	コントラスト
5 μm	15 : 1
10 μm	90 : 1
15 μm	225 : 1

第5図と第1表によれば、液晶層の厚みが大きく、オフの時の透過率がゼロに近い方が望ましい。つまり、散乱効率を上げることが、コントラストの向上につながると理解できる。これはまた、液晶層の厚みの大きいものほど、壁材である繊維状

物質が多数存在しているため、散乱効率が上がっていると考えられ、液晶層の厚みが小さくても、繊維状物質を密に充填することで、液晶との固着結合も強くなり、散乱効率が高く、コントラストの高い液晶セルが得られる。又、液相層の厚みが小さいため、駆動電圧も低減されるという効果も生まれる。

繊維状物質を密に充填するためには、本発明のように繊維状物質を規則的に配列させることが望ましい。また、繊維状物質が規則的に配列することにより、一種のブロック回折のような特性散乱を引き出し、さらに散乱効率を上げることが可能となる。

以上の説明により明らかなように、本発明の繊維状集合体を用いると、液晶素子として、コントラストが高くかつ駆動電圧も低いものが、得られる。

以下に、本発明に関する実施例、比較例について説明する。

(実施例1)

繊維状物質形成ポリマーとして、ポリビニルブチラールB 60T（ヘキスト（社）製）を用い、これを、ノルマルプロピルアルコールとアセトニトリル1：1の混合溶媒に溶解して、10%溶液とした。0.25グラムのCoronate HL（日本ポリウレタン株式会社から入手）を架橋剤として、50gの前記ポリビニルブチラール溶液に加え、均一に溶解するまで振盪した。ついで酸化インジウムと酸化スズ(95:5)（モル比）からなる透明導電層を、ポリエステル・フィルム上にスパッタリング法で500Åの厚さに形成させ、これを切断して、厚さ100μmの7cm×7cmの基板とした。ついで、上記のポリビニルブチラール溶液を、第1図の静電紡糸装置を用いて、上述の基板を移動させながら2分間噴出させた。ポリマー溶液の流量は、2cc/時であり、噴出口の電圧は、23kV、ノズルの高さは、20cmであった。補助電極14には、1～3kVの電圧を印加し、スリットの幅は、5～7mm、高さは、20～30mmとした。かくして、一方向に規則的に配列された繊維状集合体／ポリエステルフィ

ルム構成体が得られた。ついでポリビニルブチラールの架橋処理を完結させるため、この構成体を加熱炉に入れ、50°Cで1週間放置した。架橋処理の結果得られた繊維状集合体／フィルム構成体の繊維状物質の直径を走査電子顕微鏡で測定したところ、これは、平均0.28μmであった。

この繊維状集合体から適当な0.1mm×0.1mmの正方形の領域を取り出し、その中でスリットの長手方向に対して±10°以内の方向にある繊維状物質の統計的な数量を測定（顕微鏡下にカウント）し、全体の数量に対し、68%であることを確認した。このカウント中に、繊維状集合体の下にあるポリエステル基板を直接見ることは出来なかった。
(試験例1)

Merck社製ZLI1289液晶を実施例1で得た繊維状集合体に浸透させ、透明導電性膜を持ったもう1枚のポリエステルフィルムを、液晶で満たされた繊維状集合体を挟むようにして、導電性膜を液晶と接するようにしてのせた。

かくして形成された液晶層の厚みは、約10μm

であった。この液晶表示素子（セル）について、第6図のような光学系を用いて、

$$\text{コントラスト} = \frac{\text{オンの時の光透過率}}{\text{オフの時の光透過率}}$$

を評価した。

第6図の装置では、光源40から発した光が、試料41を透過した後に、受光素子42で受けとられる。光源40と受光素子42としては、次のものが使用された。

光源40: He Neレーザー 6328Å

出力 5mW

光ビームの直径 1mm

受光素子42: フォトダイオード

浜松フォトニクス製、S1226

受光素子42からの出力を増幅器43に通した後、その光量に比例する出力電圧を読み取ることで、透過光量が得られた。

液晶表示素子のオン状態は、20V又は30Vの50Hz正弦波で駆動した。結果は下の通りである。

	20 V	30 V
コントラスト	80:1	132:1

30Vで駆動して、コントラストが100:1以上得られた。

(実施例2)

実施例1とまったく同じポリビニルブチラール溶液を作製した。ついで、酸化インジウムと酸化スズ(95:5)モル比を基材とする透明導電層をガラス基板上に、第2図の形状となるようにマスクをつけて、スパッタリング法で500Åの厚さに形成させた。透明導電層のパターンは、幅5mmのものが12本、透明導電層のない部分の幅が1.5mmであった。第1図の静電紡糸装置において、補助電極14を除いて、透明導電膜基板上に2分間噴出させた。ポリマー溶液の流量は2cc/時であり、噴出口の電圧は、25kV、ノズルの高さは、20cmであった。かくして、パターン上に一方向に規則的に配列された繊維状集合体／ポリエステルフィルム構成体が得られた。パターンの長手方向に対し

て土10°以内の方向にある纖維状物質の統計的な数量を測定した結果、全体の数量に対して71%であった。

実施例1と同様の架構処理を施した。

(試験例2)

ZLI1289を実施例2で得た纖維状集合体に浸透させ、透明導電性ポリエスチルを上から、纖維状集合体をはさむようにして、裁せて、液晶表示素子を作製した。液晶層の厚みは、約 $10\mu\text{m}$ であった。

第6図の光学系によるコントラストは、試験例1と同じ条件で測定し、次の結果を得た。

	20 V	30 V
コントラスト	76 : 1	127 : 1

上表に示されるように、30Vで駆動して、100 : 1以上のコントラストが得られた。

(比較試験例1)

実施例1と同じ溶液を、実施例1とまったく同様にして、ただし第1図の装置で補助電極14を除

いて噴出させて、ランダムに配列された纖維状集合体／導電性ポリエスチル構成体を得た。

実施例1と同様にして液晶表示素子を作製し、同様の評価を行った。結果は、次の通りであった。

	20 V	30 V
コントラスト	57 : 1	91 : 1

(発明の効果)

以上に示したように、本発明の纖維状集合体は、液晶表示素子、その中でも表示コントラストを向上させる必要のある、光散乱型液晶を用いたプロジェクション型テレビジョン受像機、液晶型テレビジョン受像機に、有効に利用できる。試験例では、30Vの駆動電圧で100 : 1以上のコントラストが得られている。

また、該纖維状集合体は、このような液晶表示素子の分野だけでなく、纖維フィルター、多孔性シート製品、導管補綴材として用いることができるため、フィブリル製品、固定化纖維担体への応用においても新規の有効な役割を果すことができ

る。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、静電紡糸装置を図解的に示す。

第2図および第3図は、透明導電膜を備えた基体の平面図である。

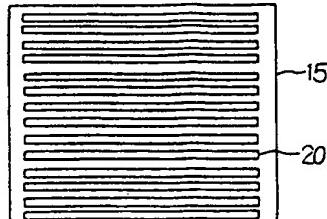
第4図は、液晶素子の図解的断面図である。

第5図は、種々の厚みの液晶層における印加電圧と光透過率の関係を示すグラフである。

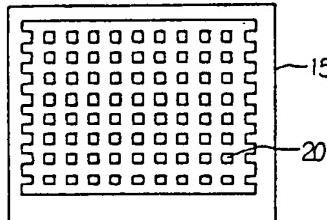
第6図は、透過光量を求めるための光学系の略図である。

図面において、11はノズル、14は補助電極、15は基板、17は引き出された纖維状物質、18は堆積した纖維状集合体、20はエッチングされた透明導電膜、31は液晶物質、32は纖維状物質、33、34は基板、35、36は透明導電膜、40はレーザー、41は液晶表示素子、42はセンサー、43はアンプを示す。

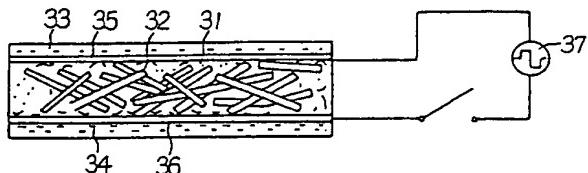
2
第2図

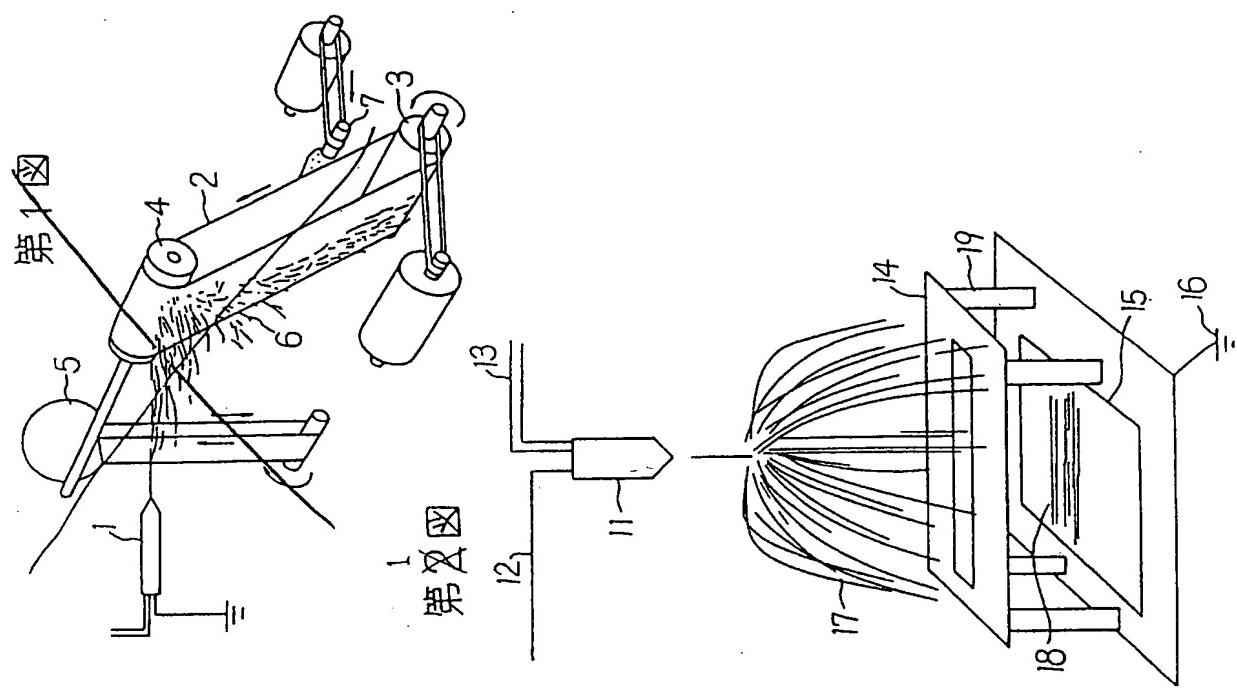


3
第3図

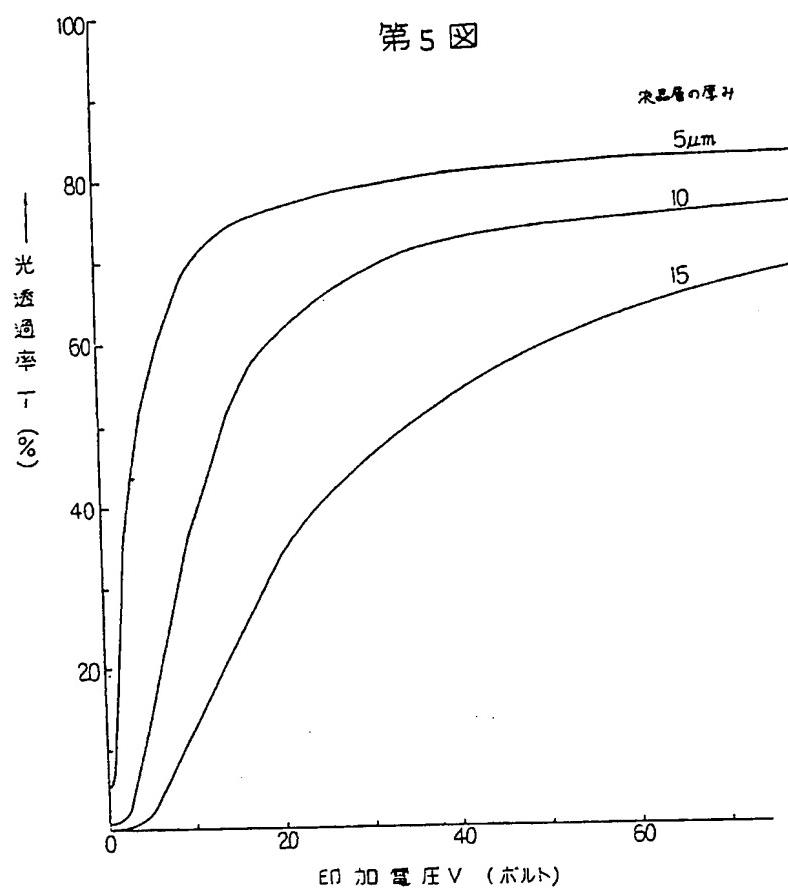


4
第4図





第5図



第X図

